

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-70315

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月10日

(51) Int.Cl.<sup>a</sup>

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 35/16

H 0 1 L 35/16

C 2 3 C 14/28

C 2 3 C 14/28

H 0 1 L 35/34

H 0 1 L 35/34

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平8-223615

(22) 出願日

平成 8 年(1996) 8 月20日

(71) 出願人

00000284

大阪瓦斯株式会社

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

(72) 発明者

西野 仁

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

(72) 発明者

森崎 弘康

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

(72) 発明者

山田 良行

京都府京都市下京区中盤寺南町17 株式会

社関西新技術研究所内

(74) 代理人

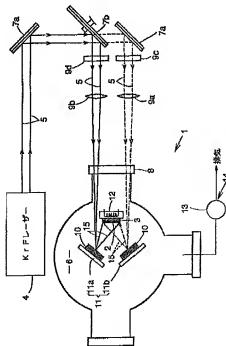
弁理士 北村 修 (外1名)

(54) 【発明の名称】 熱電材料の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 有用な熱電特性を有する超格子構造の熱電材料を、安定して、比較的短時間で製造することができる熱電材料の製造方法を得る。

【解決手段】 互いに異なった組成を有する複数の材料層を積層してなり、超格子構造に形成される熱電材料の製造方法であって、前記複数の材料層に対応した組成を有する複数のターゲットに対して、レーザー光を順次照射して、前記複数のターゲットより順次プラズマを発生させて、基板の上に蒸着させて、超格子構造を有する熱電材料を製造する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 互いに異なった組成を有する複数の材料層を積層してなり、超格子構造に形成される熱電材料の製造方法であって、前記複数の材料層に対応した組成を有する複数のターゲットに対して、レーザー光を順次照射して、前記複数のターゲットより順次プラズマを発生させて、基板上に蒸着させて、超格子構造を有する熱電材料をレーザーアブレーション法により製造する熱電材料の製造方法。

【請求項2】 前記複数の材料層が、それぞれ

【化1】一般式  
 $(B_{1-x}Sb_{x-1})_n(Te_{1-y}Se_y)_m$

$m=2 \pm \delta_1$ 、 $n=3 \pm \delta_2$ ;

$0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $-1 \leq \delta_1 \leq 1$ 、 $-1.5 \leq \delta_2 \leq 1.5$

で記載可能な組成の熱電材料からなる層である請求項1記載の熱電材料の製造方法。

【請求項3】 前記各材料層の厚みが10Å~100Åである請求項1または2記載の熱電材料の製造方法。

【請求項4】 互いに異なった組成を有する複数の材料層を積層してなる熱電材料の製造方法であって、前記複数の材料層に対応した組成を有する複数のターゲットに対して、レーザー光を順次照射して、前記複数のターゲットより順次プラズマを発生させて、基板上に蒸着させて、前記各材料層の厚みを10Å~1μmに形成し、熱電材料をレーザーアブレーション法により製造する熱電材料の製造方法。

【請求項5】 互いに異なった組成を有する複数の材料層を積層して熱電材料を製造するにあたって、前記複数の材料層に対応した組成を有する複数のターゲットに対して、レーザー光を照射して、前記複数のターゲットからの基板上への蒸着量を経時的に変化させて、前記組成の異なった材料層を順次形成する、レーザーアブレーション法による熱電材料の製造方法。

【請求項6】 前記複数の材料層が、それぞれ

【化2】一般式  
 $(B_{1-x}Sb_{x-1})_n(Te_{1-y}Se_y)_m$

$m=2 \pm \delta_1$ 、 $n=3 \pm \delta_2$ ;

$0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $-1 \leq \delta_1 \leq 1$ 、 $-1.5 \leq \delta_2 \leq 1.5$

で記載可能な組成の熱電材料からなる層である請求項4または5記載の熱電材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高い熱電特性を有する材料として、今日提案されている超格子構造を有する熱電材料、もしくは類似する積層型の熱電材料の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 この種の超格子構造を有する熱電材料

は、その有用性が、近來提案されているものであり、例えば、素子全体として、0.5mm程度の層厚を有するものが実用的である。このような超格子構造にあっては、各材料層の厚みが10~100Å程度であり、現実的な意味で熱電素子として、0.5mm厚の素子を得ようとする、少なくとも、1000000層の積層が必要となる。超格子構造にあっては、各材料層の厚みが薄い程、所謂、ZT値が高くなる。従って、できるだけ各材料層の層厚が薄い構造で、異なった組成の材料層を多層積層した構造の素子が好ましい。一方、熱電素子としては、各材料層の厚みが上記の範囲になくとも、1μm程度以下にある場合は、層内に於ける熱の散逸が起こり、熱電性能が向上する。このような構造の材料を製造する製造方法としては、MBB法（分子線エタキシール法）等を使用することが提案されている。この方法にあっては、組成の異なった複数の出発原料を、所定の温度に加熱された各セル内に収納し、これらのセルの出口に設けられる開閉機構を順次開閉しながら、材料の製造を進める。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、このような手法では、セル出口に設けられた機械的開閉機構を、順次開閉操作することが必要となるため、各層間での切り換えを安定して確実におこなうことが難しい。さらに、実用的なものを得ようとする、積層数が膨大となるが、これを比較的短時間でこなすのは実質上無理である。即ち、層内組成、層間組成において安定した所望の構造を有し、多数の積層状態となっている材料を、比較的短時間で得ることが難しいという問題があった。本発明の目的は、有用な熱電特性を有する超格子構造の熱電材料、もしくは、これに類似する積層型の熱電材料を、安定して、比較的短時間で製造することができる熱電材料の製造方法を得ることにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 この目的を達成するための本発明による請求項1に係わり、互いに異なった組成を有する複数の材料層を積層してなり、超格子構造に形成される熱電材料の製造方法の特徴手段は、これら複数の材料層に対応した組成を有する複数のターゲットに対して、レーザー光を順次照射して、前記複数のターゲットより順次プラズマを発生させて、基板上に蒸着させて、超格子構造を有する熱電材料を製造することにある。本願にあっては、熱電材料を形成する場合に、所謂、レーザーアブレーション法が採用される。即ち、所定の組成のターゲットとこのターゲットに対向して設けられる基板とを、減圧状態に維持される成膜室内に配設し、ターゲットにレーザー光を照射して、基板上に膜を成膜していく。ここで、本願にあっては、異なった組成を有するターゲットが用意され、これら複数のターゲットに順次、レーザー光が照射されて、異なったターゲッ

トの組成に対応した組成の材料層が、基板上に積層状態で形成される。各材料層の形成にあつては、各ターゲットへのレーザー光の照射状態と照射停止状態との切り換え操作のみで層形成が制御できる（即ち、層厚に関しては所定のターゲットへのレーザー光の照射時間の制御、材料層の切り換えに関してはレーザー光が照射されるターゲットの選択制御により行える）ため、比較的層厚の薄いものを多層重合させることが、容易に実現できる。即ち、たとえば、本願が一例として対象とするように、10~100Å程度の層厚のものを、少なくとも100000層近く積層することを、比較的迅速に、安定しておこなうことができる。結果、全体として特性の安定した所望の材料を得ることができる。

【0005】前記材料層が、それぞれ

【0006】

【化3】一般式

$(B_{1-x}Sb_{1-x})_n(Te_ySe_{1-y})_m$

$m=2\pm\delta_1, n=3\pm\delta_2$

$0\leq x\leq 1, 0\leq y\leq 1, -1\leq\delta_1\leq 1, -1.5\leq\delta_2\leq 1.5$

【0007】で記載可能な組成の熱電材料からなる層であることが好ましい。この熱電材料は、材料層の選択及びその組み合わせにより、比較的低温域で、比較的高いZT値を得ることができる材料の組み合わせとなるため、比較的低温の温度域で、従来よりも高い性能を示す超格子構造の熱電材料を得ることができる。この場合、対応する層間で組成を異ならせることは、本願の目的から当然である。

【0008】ここで、熱電材料として、好ましい形態としては、前記各材料層の厚みが10~100Åであり、少なくとも1万層以上が積層されていることが好ましい。超格子構造を採用する場合にあって、熱電材料がその特性として良好な値を示す各材料層単独の層厚みは、10~100Å程度であり、これを1万層以上、積層することにより、有用な熱電材料を得ることができる。本願にあつては、レーザーアブレーション方式を採用するため、こういった構造のものにあつても、比較的容易に、迅速に製造が行えるのは、先に述べたとおりである。

【0009】さらに、熱電材料を製造する場合に、上記のような各層厚が、10~100Åの範囲になく、1μm程度以下の層厚を有する各材料層を積層した場合にあつても、この層内で熱の散逸が発生する。従って、熱電材料として考えた場合、層厚を10Å~1μmの範囲内に選択すると、その特性を向上させる要素となる熱伝導率の低下を図ることができる。従って、各層厚が上記程度の層を多数積層して、熱電材料を製造することが好ましい。この場合、熱電材料の製造にあつては、上記と同様に、前記複数の材料層に対応した組成を有する複数のターゲットに対して、レーザー光を順次照射して、前

記複数のターゲットより順次ブルームを発生させて、基板上に蒸着させて作製するのが好ましい。各材料層の厚みを10Å~1μmに形成することが好ましい。この場合、各層の組成の一例を示すとB<sub>1-x</sub>Te<sub>y</sub>Sb<sub>1-x</sub>層と、Sb<sub>1-x</sub>Te<sub>y</sub>Sb<sub>1-x</sub>層とを交互に所定の層厚で積層していくことができる。

【0010】また、熱電材料は、その使用状態にあつて厚み方法に温度傾斜が存在する。従つて、この温度傾斜に対応した、異なった組成を有する複数の材料層を積層してなり、しかも、この層内自体、さらには、同種の相にあつても、熱電材料の厚み方向で位置が異なった同一材料層間で、その組成が傾斜的に変化した熱電材料を得たい場合もある。このような場合にあって、互いに異なった組成を有する複数の材料層を積層して熱電材料を製造するにあつて、前記複数の材料層に対応した組成を有する複数のターゲットに対して、同時にレーザー光を照射して、前記複数のターゲットからの基板上面の蒸着量（堆積量）を経時的に変化させて、前記組成の異なった材料層を順次形成する。レーザーアブレーション法を採用すると、材料の厚み方向で、組成が所望状態で変化する材料を容易に得ることができる。上記したそれぞれの場合にあつてもまた、前記材料層が、それぞれ

【0011】

【化4】一般式

$(B_{1-x}Sb_{1-x})_n(Te_ySe_{1-y})_m$

$m=2\pm\delta_1, n=3\pm\delta_2$

$0\leq x\leq 1, 0\leq y\leq 1, -1\leq\delta_1\leq 1, -1.5\leq\delta_2\leq 1.5$

【0012】で記載可能な組成の熱電材料からなる層であることが好ましい。

【0013】

【発明の実施の形態】本願の実施の形態を以下に説明する。説明にあつては、本願で使用されるレーザーアブレーション装置1の構成、超格子構造の熱電材料を製造する場合のレーザーアブレーション条件について説明する。

【0014】1 レーザーアブレーション装置1

図1に、レーザーアブレーション装置1を使用して、シリコン基板3上に本願の超格子構造を有する熱電材料2を作製している状況を示している。装置1は、エキシマレーザー4を備えるとともに、このレーザー4から照射されるレーザー光5により、成膜をおこなう成膜室6を備えて構成されている。レーザーアブレーション装置1は、このレーザー4から照射されるレーザー光5を前記成膜室6内に導くための全反射型のミラー7aと、レーザー光を透過する状態と全反射する状態とに適宜切り換える切り換えミラー7bとが所定の箇所に備えられている。切り換えミラー7bの正面図を図3に示した。斜線部が全反射部であり、空白部が透過部である。さらに、成膜室6に設けられる石英入射窓8の手前に、レーザー

光成形成用の成形成用レンズ系9a、9bが備えられ、この成形成用レンズ系の手前に、ターゲット10に照射されるレーザー光5のエネルギー密度を必要に応じて調節する減衰装置9c、9dが備えられている。前記成膜室6には、ターゲット10を保持するための一對のターゲット保持台11と、これらの保持台11に対向して設けられ、且つ前記基板3を所定の成膜基板温度に維持可能な基板保持台12を備えている。成膜室6は、室内を所定の真空度に保持するために、真空ポンプ13を備えた排気機構14を備えている。熱電材料2の作製にあたっては、前記一對のターゲット保持台11と共に別種のターゲット10を保持するとともに、基板保持台12に基板3を保持して材料の作製をおこなう。この場合に、前記切り換えミラー7bをその軸回りに回転操作してレーザー光5が、夫々のターゲット10に交互に照射されて(当てられて)、レーザーアブレーションをおこなうことができる。

【0015】従って、熱電材料2の作製にあたっては、原材料である各種元素を所定の組成比で含有する一對のターゲット10(各ターゲット間においては、それらの組成比は異なっている)が作製されるとともに、減圧真空維持される前記成膜室6内で、夫々のターゲット10を成膜対象の基板3対向して配設し、これらのターゲット10にレーザー光5が、順次、切り換えミラー7bの回転に伴って、切り換え状態で照射されて、ターゲット10よりブルーム15が発生されて、基板3上に順次蒸着され、熱電材料が作製される。以上が、本願の方法を採用する場合の装置構成及び熱電材料の概略的な作製状況である。

【0016】1 先ず図2に示す材料16の作製について説明する。この材料16は、所謂、B1-Te系材料であり、その組成がB1:Teの材料層と、Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>の材料層とを交互に備えたものである。同図において17は高温側電極を、18は低温側電極を示している。図1に示す例においては、上部側に位置されるターゲット保持台11aにB1:Teを主成分とする材料から構成されるターゲット10が、下部側に位置されるターゲット保持台11bにSb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>を主成分とする材料から構成されるターゲット10が配設される。以下、具体的な作製条件を下記の表1に簡潔書きする。

【0017】

【表1】

作製対象物	超格子構造を有する熱電材料
基板材料	Si(100)P型
作製基板温度	275℃
成膜室真空度	10 <sup>-6</sup> Torr
レーザー波長	248nm
レーザーパワー密度	6000mJ/cm <sup>2</sup>
レーザーパルス繰り返し数	10Hz
作製対象膜厚	0.5μm

【0018】そして、一對のターゲット10に対して、交互にレーザー光5を照射することにより、基板3上に所定の組成の材料層を積層することができる。ここで、各材料層に対応する照射時間は、以下のとおりである。

B1:Te <sub>3</sub>	照射時間	10秒
Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	照射時間	10秒

ここで、各層のレーザー加工操作時間内において、成膜対象面全面に所望の材料層が形成されることは当然である。このようにして作製された材料は、各組成の材料層が交互に現れる組成構造を示し、熱電特性を示した。

【0019】(さらなる実施の形態)上記の実施の形態例においては、テルル化ビスマスが主成分であるB1-Te系の熱電材料を作製する例を示したが、B1-Te系の他、B1-Sb系、B1-Se系等、ビスマス、テルル、アンチモン、セレンから選択される少なくとも2種以上を含む熱電材料の作製においては、本願の手法を適応できる。即ち、

【0020】

【化5】一般式

(B1:SB<sub>m</sub>)<sub>n</sub>・(Te<sub>3</sub>Se<sub>n</sub>)<sub>y</sub>

m=2±δ<sub>1</sub>, n=3±δ<sub>2</sub>

0≤x≤1, 0≤y≤1, -1≤δ<sub>1</sub>≤1, -1.5≤δ<sub>2</sub>≤1.5

【0021】から選択される、別の組成を有する材料が、超格子構造を有する積層した材料層を構成するのに、好ましい。

【0022】上記の実施の形態においては、エキシマレーザーを採用したが、ネオジム(Nd<sup>3+</sup>)YAGレーザー等を使用してもよい。さらに、基板としては、シリコン基板の他、ガラス等、平滑な任意の材料を使用できる。ガラスの場合は、製品が安価となる利点がある。さらに、上記の実施例においては、ターゲットとして、一對のターゲットを使用する例を示したが、本願においては、複数であれば、本願の作用・効果を奏することができる。

【0023】上記の実施の形態においては、材料の厚み方向に、複数の材料層を形成する場合を示したが、レーザーアブレーション時にマスク操作をしなから、所定の材料層が形成される部位を基板上で変更することにより、2次元、3次元の超格子も製造することができる。さらに、複数のターゲットからの成膜を共にこないながらも、複数のターゲット間で、各ターゲットに照射されるレーザー光の強度を相対的に変更することでも、各ターゲットから蒸着される量を変更して、材料層の組成を厚み方向に変化させることも可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】レーザーアブレーション装置の構成を示す図

【図2】熱電材料の構成を示す図

【図3】切り換えミラーを軸方向から見た図

【符号の説明】

(5)

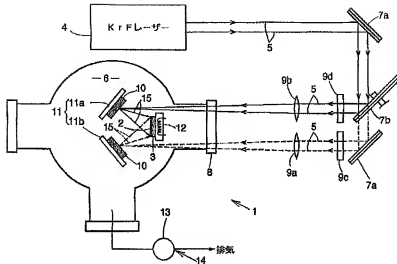
特開平10-70315

- 2 熱電材料  
3 基板  
4 レーザー  
5 レーザー光

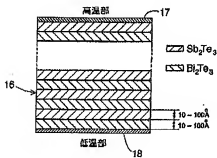
- \* 6 成膜室  
10 ターゲット  
15 プルーフ

\*

【図1】



【図2】



【図3】

